

JP2000338677

Title:
POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure high resolving power and to improve the edge roughness of a pattern by using an alkali-soluble resin containing phenolic hydroxy groups protected by a substituent having a specified structure and combining two or more such resins different from each other in protection rate. **SOLUTION:** This positive photoresist composition contains an alkali-soluble resin containing phenolic hydroxy groups protected by a substituent having a structure of the formula, a compound which generates an acid when irradiated with active light or radiation, an organic basic compound and a solvent. The alkali-soluble resin is a mixture of two or more resins different from each other in the protection rate of phenolic hydroxy groups and the difference between the maximum and minimum protection rates is 3-60. In the formula, R1 is a 1-4C alkyl, W is an organic group containing at least one atom selected from the group comprising O, N, S, P and Si atoms and at least one C atom, amino, ammonium, mercapto or the like and (n) is a natural number of 1-4.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-338677

(P2000-338677A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000. 12. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願平11-150216

(22) 出願日 平成11年5月28日 (1999. 5. 28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 山中 司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

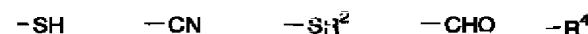
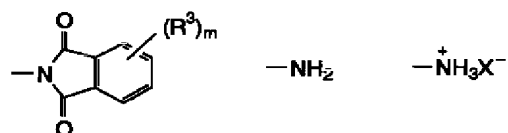
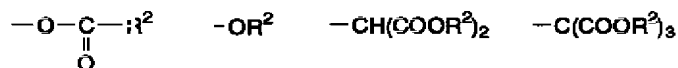
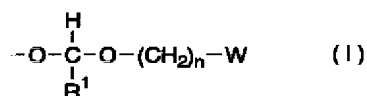
【課題】 高解像力を有し、かつパターンのエッジラフネスが改良された化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂の該フェノール性水酸基の少なくとも一部が特定の構造の保護基により保護されている樹脂、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、有機塩基性化合物及び溶剤を含有し、前記樹脂が、フェノール性水酸基の保護率が異なる2種以上の樹脂の混合物であり、かつ該混合物中の樹脂の内最も保護率が大きい樹脂の保護率と保護率が最も小さい樹脂の保護率との差が3～60の範囲にあるポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項１】（ａ）フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂の該フェノール性水酸基の少なくとも一部が下記一般式（Ⅰ）で表される保護基により保護されている樹脂、（ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、（ｃ）有機塩基性化合物及び（ｄ）溶剤を含有し、前記（ａ）樹脂が、フェノール性水酸基の保護率が異なる２種以上の樹脂の混合物であり、かつ該混合物中の樹脂の内最も保護率が大きい樹脂の保護率（ＢＬ１）％と保護率が最も小さい樹脂の保護率（ＢＬ２）％との差（ＢＬ１－ＢＬ２）が３～６０の範囲にあることを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

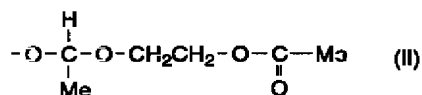
【化1】



上記式中：R²は、水素原子、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数2～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルケニル基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換のアラルキル基を表す。R³は、水素原子、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基、又はシアノ基を表す。Xは、ハロゲン原子を表す。R⁴は、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の炭素数3～15個の環状アルキル基を表す。mは、1～4の自然数である。

【請求項3】 上記一般式（I）で表される基が、下記一般式（II）で表される基であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化3】



【請求項4】 上記フェノール性水酸基を含有するアル

一般式(Ⅰ)中：R¹は、炭素数1～4個のアルキル基を表す。Wは、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子及び珪素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子と少なくとも1つの炭素原子を含有する有機基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の環状アルキル基を表す。nは、1～4の自然数である。

【請求項2】 上記一般式（I）のWが、下記置換基からなる群から選択される基であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトリソスト組成物。

W :

【化2】

カリ可溶性樹脂が、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型フォトリソレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトリソレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィのパターン形成に用いるレジストとして、米国特許第4,491,628号、欧州特許第29,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】このような例として、光分解により酸を産

生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0004】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sci., 23 巻、12 頁（1983）；ACS. Sym. 242 巻、11 頁（1984）；Semiconductor World 1987 年、11 月号、91 頁；Macromolecules, 21 巻、1475 頁（1988）；SPIE, 920 巻、42 頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド／ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV 領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0005】上記化学増幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

【0006】特開平2-19847号にはポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするレジスト組成物が開示されている。特開平4-219757号には同様にポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシル基の20～70%がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするレジスト組成物が開示されている。更に特開平5-249682号にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が示されている。また特開平8-123032号にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体を用いたフォトレジスト組成物が示されている。更に、特開平8-253534号にはアセタール基で置換された基を含む、部分架橋ポリマーを用いたフォトレジスト組成物が示されている。

【0007】近年、半導体チップの微細化の要求に伴い、その微細な半導体の設計パターンは、0.13～0.35 μm の微細領域に達している。しかしながら、これらの組成物では、ラインパターンのエッジラフネス等の要因によって、パターンの解像力が妨げられる問題があった。ここで、エッジラフネスとは、レジストのラインパターンの頂部及び底部のエッジが、レジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上からみたときにエッジが凸凹して見えることをいう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のフォトレジスト組成物の公知技術では、パターンのエッジにラフネスが見られ、安定なパターンが得られないため、更なる改良が望まれていた。従って、本発明の目的は、高解像力を有し、かつパターンのエッジラフネスが改良された化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、化学増幅系レジストにおいて、特定構造を有する置換基でフェノール性水酸基が保護されたアルカリ溶解性樹脂を用い、その際に上記樹脂として保護率が異なる2種以上の樹脂を組み合わせることにより、エッジラフネスの問題が解決し得るという知見を得て本発明を完成するに至った。すなわち、本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物は下記構成である。

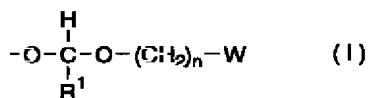
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、化学増幅系レジストにおいて、特定構造を有する置換基でフェノール性水酸基が保護されたアルカリ溶解性樹脂を用い、その際に上記樹脂として保護率が異なる2種以上の樹脂を組み合わせることにより、エッジラフネスの問題が解決し得るという知見を得て本発明を完成するに至った。すなわち、本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物は下記構成である。

【0010】（1）（a）フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂の該フェノール性水酸基の少なくとも一部が下記一般式（I）で表される保護基により保護されている樹脂、（b）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、（c）有機塩基性化合物及び（d）溶剤を含有し、前記（a）樹脂が、フェノール性水酸基の保護率が異なる2種以上の樹脂の混合物であり、かつ該混合物中の樹脂の内最も保護率が大きい樹脂の保護率（BL1）%と保護率が最も小さい樹脂の保護率（BL2）%との差（BL1-BL2）が3～60の範囲にあることを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0011】

【化4】



【0012】一般式(I)中：R¹は、炭素数1～4個のアルキル基を表す。Wは、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子及び珪素原子からなる群から選択される少なくとも1種の原子と少なくとも1つの炭素原子を含有する有機基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換ある

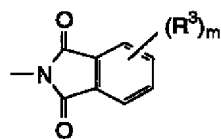
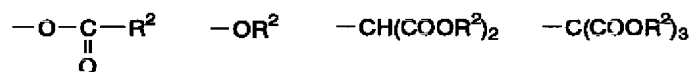
いは無置換の環状アルキル基を表す。nは、1～4の自然数である。

【0013】(2) 上記一般式(I)のWが、下記置換基からなる群から選択される基であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

W：

【0014】

【化5】

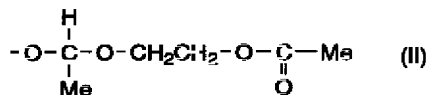


【0015】上記式中：R²は、水素原子、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数2～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルケニル基、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換のアラルキル基を表す。R³は、水素原子、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基、炭素数1～6個の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基、又はシアノ基を表す。Xは、ハロゲン原子を表す。R⁴は、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の炭素数3～15個の環状アルキル基を表す。mは、1～4の自然数である。

【0016】(3) 上記一般式(I)で表される基が、下記一般式(II)で表される基であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0017】

【化6】



【0018】(4) 上記フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂が、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0019】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-又はp-ヒドロキシスチレ

ン、あるいはo-、m-又はp-ヒドロキシ-α-メチルスチレンを少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。上記共重合モノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、α-メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、ト-ブトキシスチレンがより好ましい。このアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量の範囲は、GPC法で測定されたポリスチレン換算値として、好ましくは3000～80000であり、より好ましくは7000～50000である。分子量分布(Mw/Mn)の範囲は1.01～4.0であり、好ましくは1.05～1.20である。この分子量分布のポリマーを得るにはアニオン重合等の手法を用いることが好ましい。

【0020】本発明のポジ型フォトレジスト組成物では、上述したフェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基が上記一般式(I)で表される保護基により保護されている樹脂(以下「樹脂(a)」ともいう)が配合される。そして樹脂(a)は、フェノール性水酸基の保護率が異なる2種以上の樹脂の組み合わせからなり、かつ組み合わせる樹脂の内最も保護率が大きい樹脂の保護率(BL1)%と保護率が最も小さい樹脂の保護率(BL2)%との差(BL1-

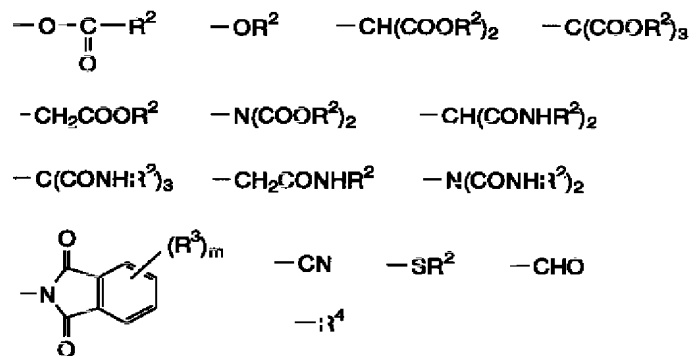
BL2)が3~60、好ましくは5~40、さらに好ましくは7~20の範囲にある。該保護率の差(BL1-BL2)が、60を越えると、保護率の大きい樹脂の調製が困難となる傾向になり、一方3未満であるとエッジラフネスが大きくなる。また、組み合わせる樹脂のフェノール水酸基の保護率、即ち(BL1)%と(BL2)%は、好ましくは5%以上、より好ましくは10~30%の範囲にある。

【0021】一般式(Ⅰ)において： n は1～4の自然数であり、2又は3が好ましい。より具体的には、 R^1

として、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルが好ましく挙げられ、なかでもメチルがより好ましい。また、Wの有機基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、珪素原子のうち少なくとも1種の原子と少なくとも1つの炭素原子より構成される。より具体的には、Wは以下に示される基が好ましい。

【0022】

【化7】



【0023】式中： R^2 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基、炭素数2～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルケニル基、置換あるいは無置換のアリール基、並びに置換あるいは無置換のアラルキル基からなる群から選択される基を表す。 R^3 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、水酸基、並びにシアノ基からなる群から選択される基を表す。 X は、ハロゲン原子を表す。 R^4 は、置換あるいは無置換のアリール基、又は置換あるいは無置換の炭素数3～15個の環状アルキル基を表す。 m は、1～4の自然数であり、1又は2が好ましい。

【0024】上記R²及びR³において、炭素数1～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル等が好ましく、メチル、エチルがより好ましい。R²における炭素数2～6の直鎖状、分岐状及び環状のアルケニル基としては、ビニル、1-プロペニル、アリル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、2-ペンテニル、シクロヘキセニル等が好ましく、ビニル、イソプロペニルがより好ましい。

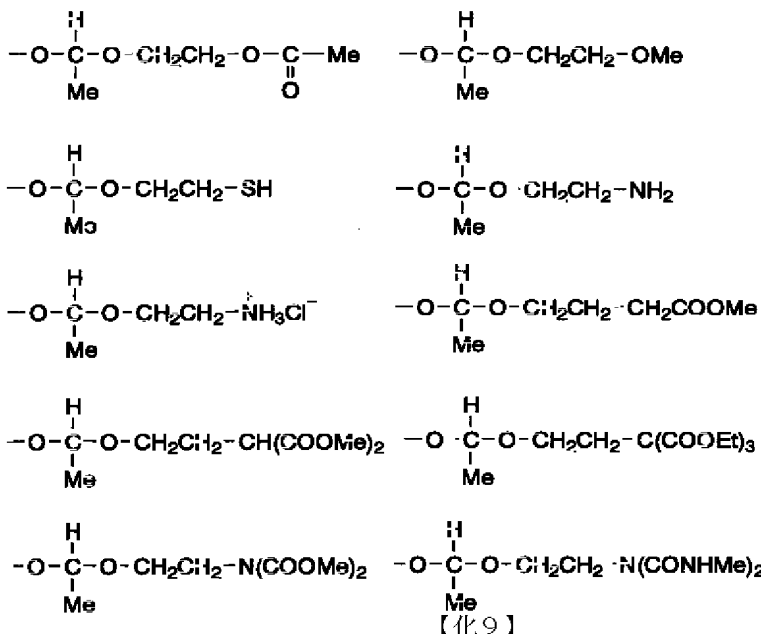
【0025】 R_2 、 R_4 のアリール基としては、フェニル、トリル、キシリル、メシチル、クメニル等が好ましく、フェニルがより好ましい。アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル、 α -メチルベンジル、ベンズヒドリル等が好ましく、ベンジルがより好ましい。 R_4 における炭素数3~15個の環状アルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましい。これらの、アリール、アラルキル、環状アルキル基には、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アセチル基、アミノ基、エステル基、アミド基等が置換されていても良い。 R^3 における炭素数1~6の直鎖状、分岐状及び環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が好ましく、メトキシ基及びエトキシ基がより好ましい。

【0026】ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、塩素、臭素がより好ましい。また、Wは上記に示したように、シアノ基、ホルミル基であってもよい。

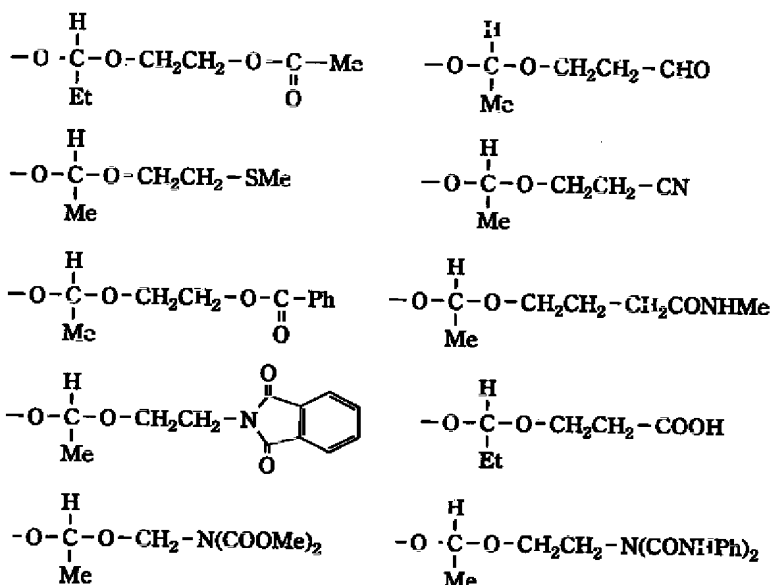
【0027】一般式(I)で表される保護基のより具体的な例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。但し、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基を表す。

【0028】

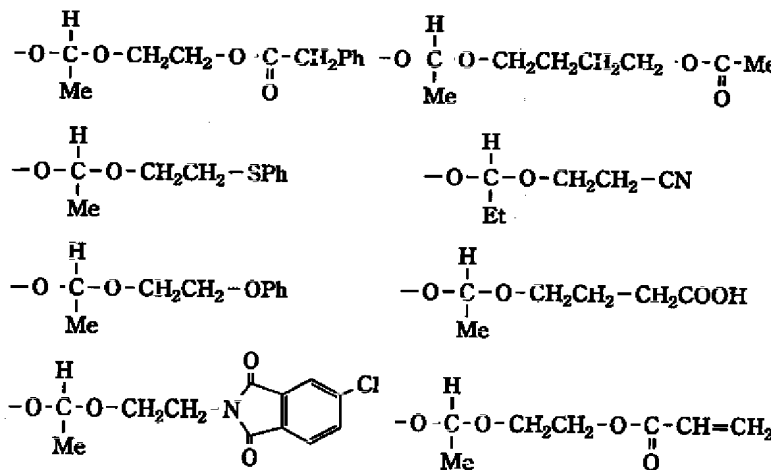
【化8】



【 0 0 2 9 】



【0030】

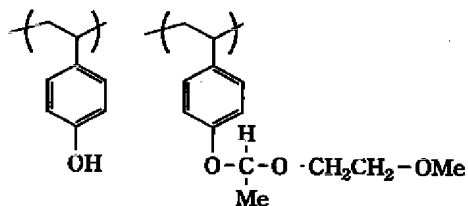
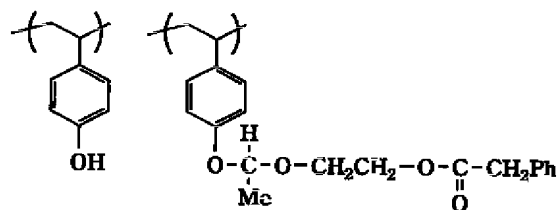
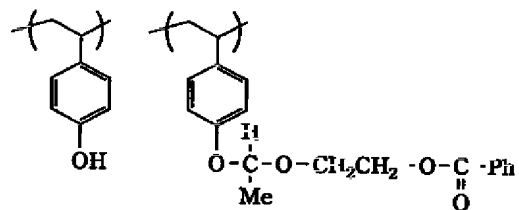
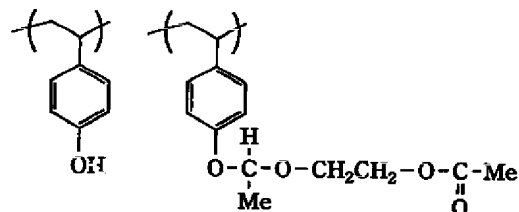


【0031】樹脂(a)を構成する上記保護基でフェノール水酸基が保護されている樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることにより得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ビリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応するビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができる。

【0032】樹脂(a)を構成する樹脂の構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基、tBuはtertブチル基、Acはアセチル基を表す。

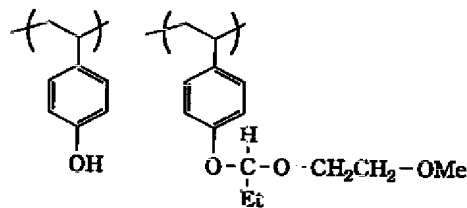
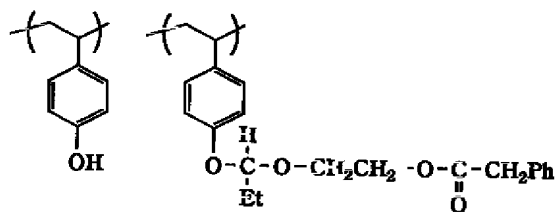
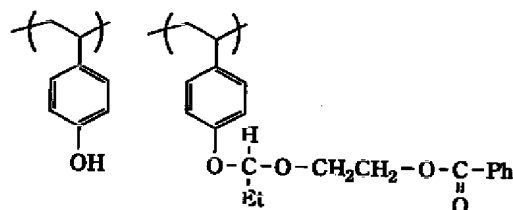
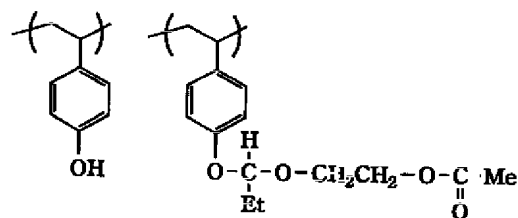
【0033】

【化11】



【0034】

【化12】

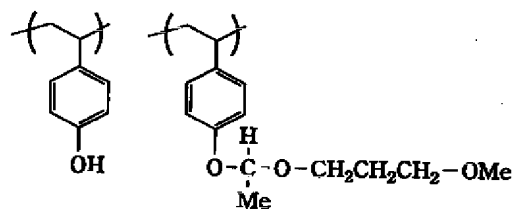
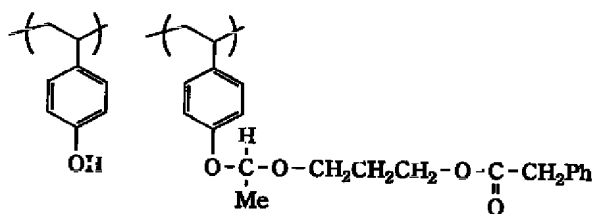
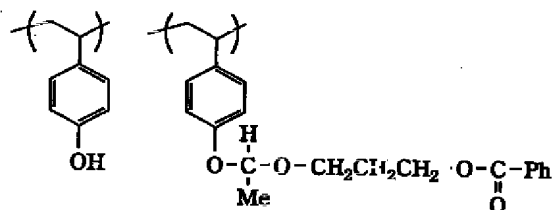
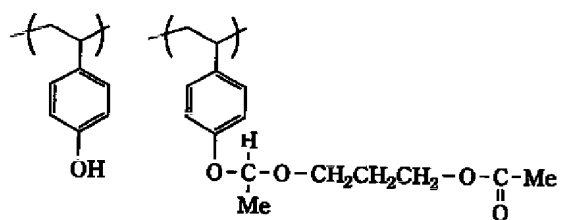


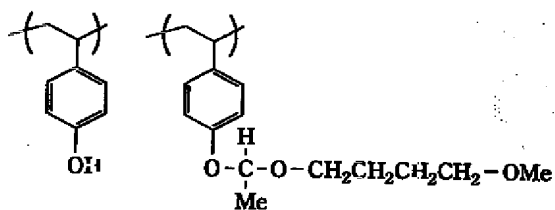
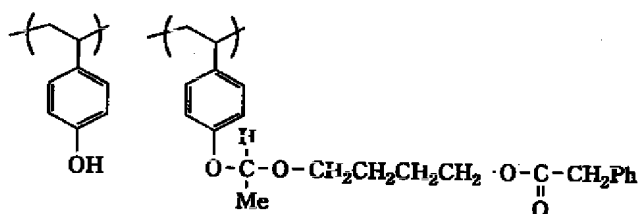
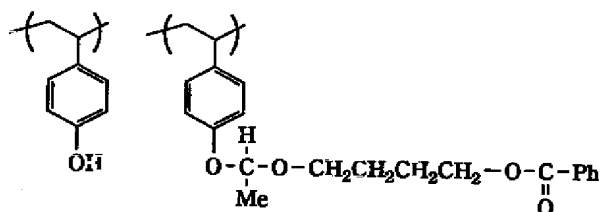
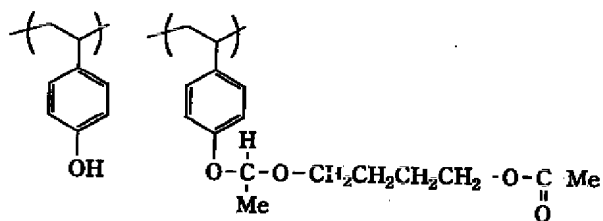
【0035】

【化13】

【0036】

【化14】



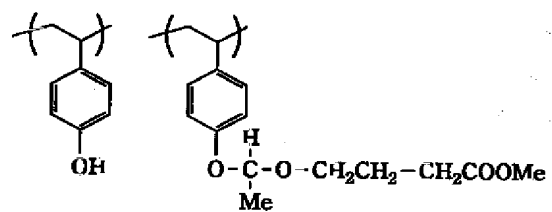
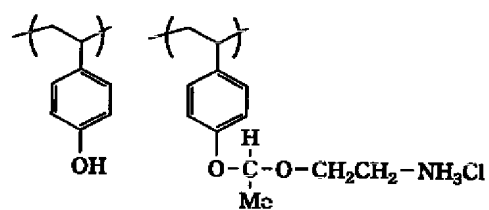
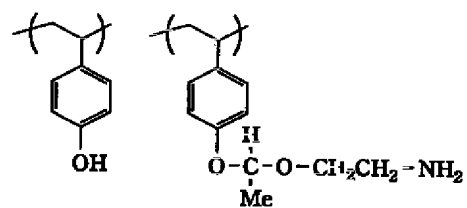
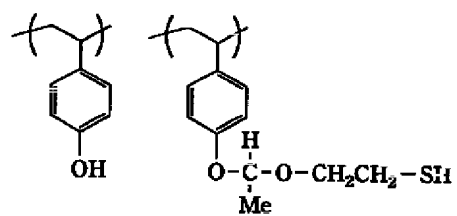


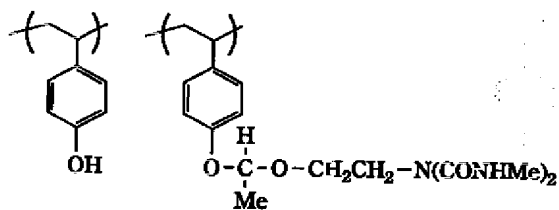
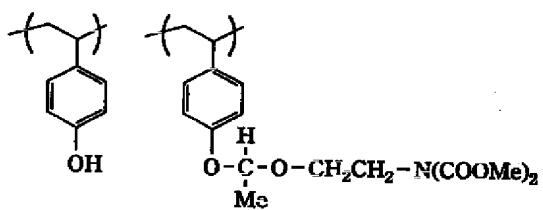
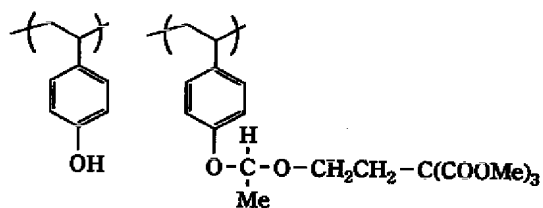
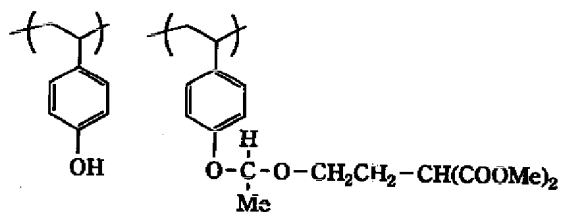
【0037】

【化15】

【0038】

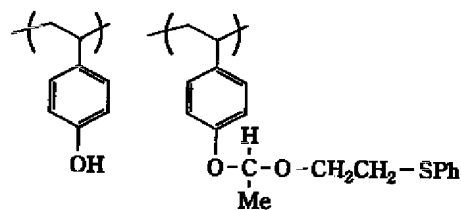
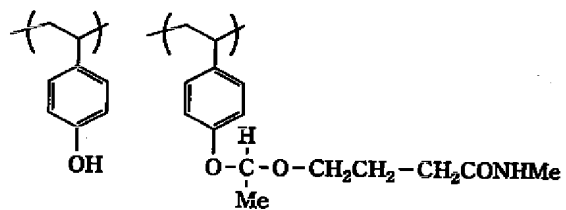
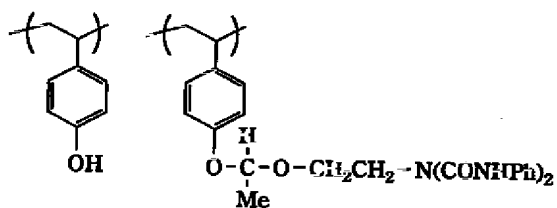
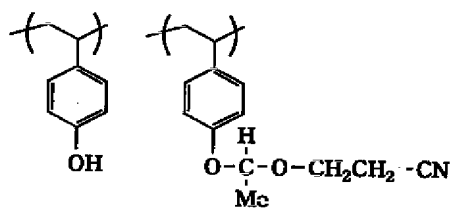
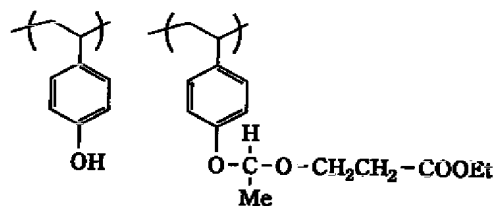
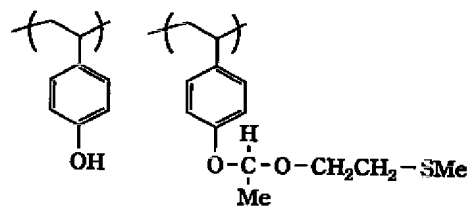
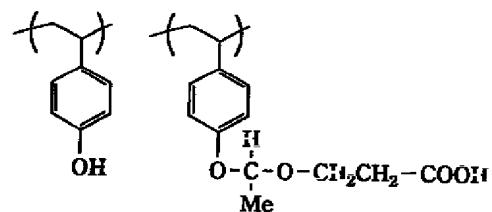
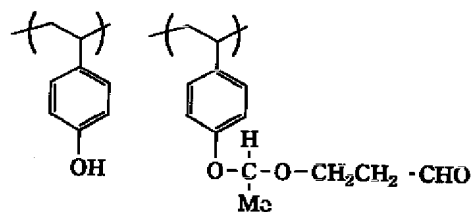
【化16】





【0039】

【化17】



【0040】

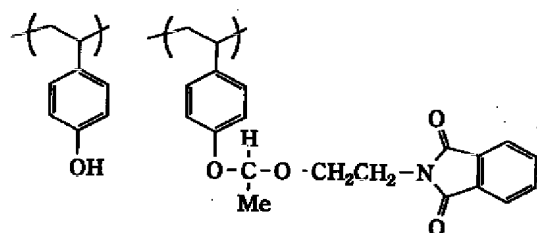
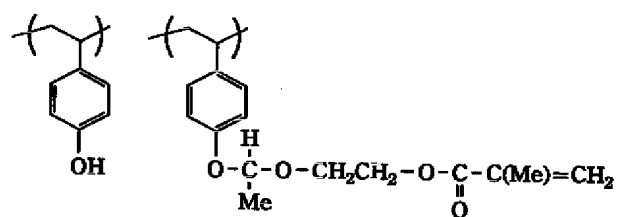
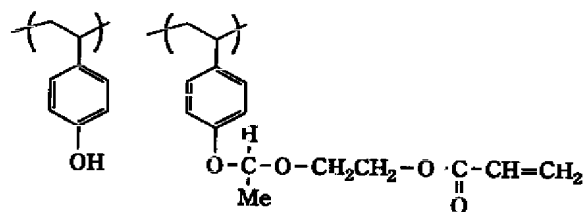
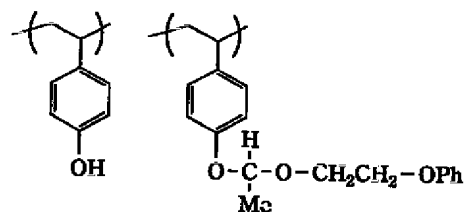
【化18】

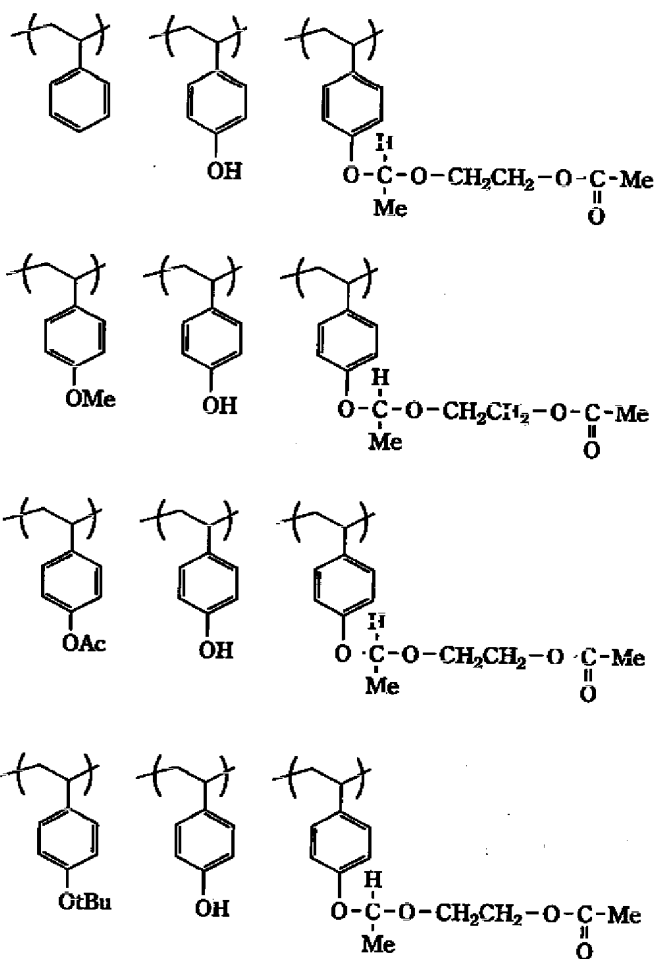
【0041】

【化19】

【0042】

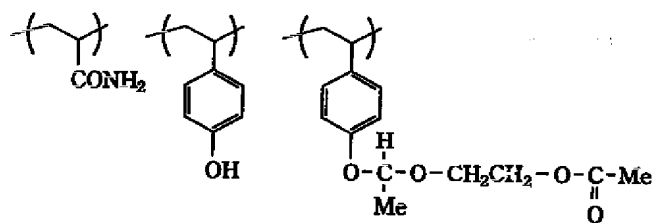
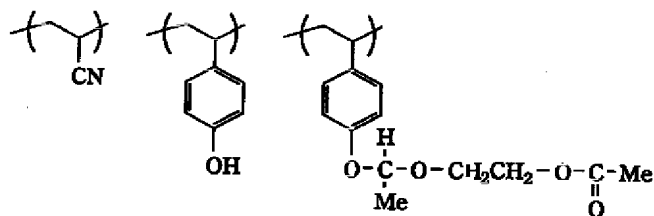
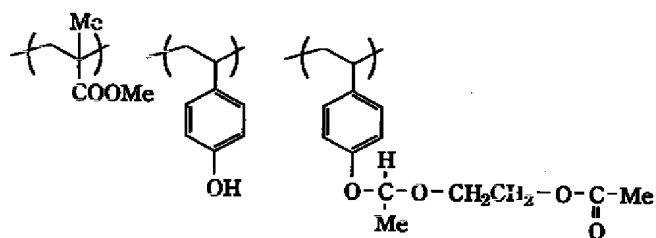
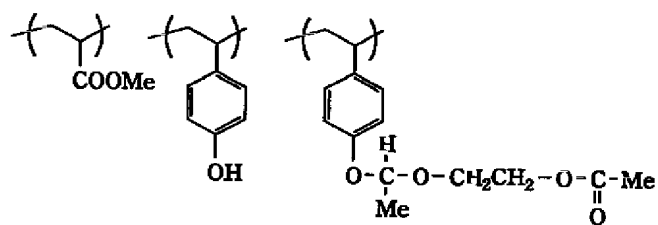
【化20】





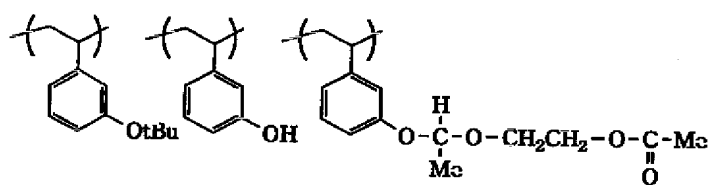
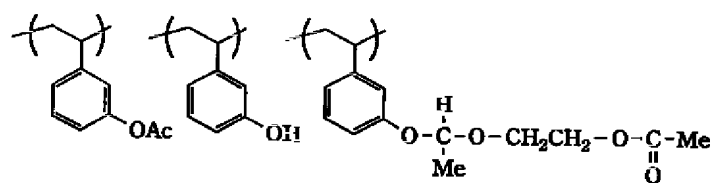
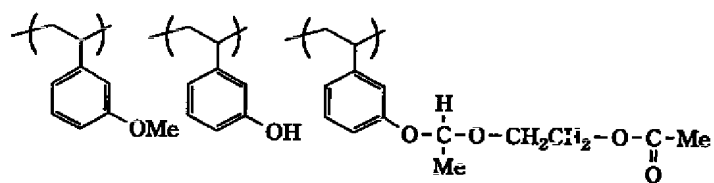
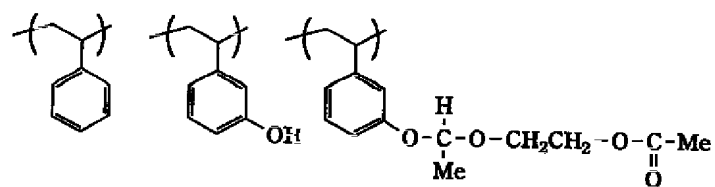
【0043】

【化21】



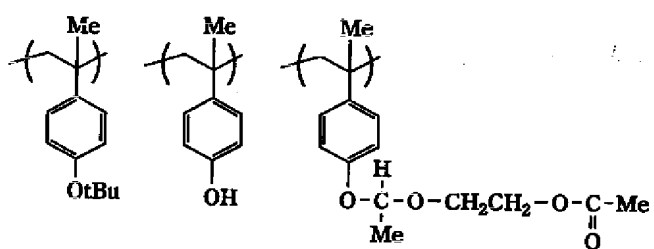
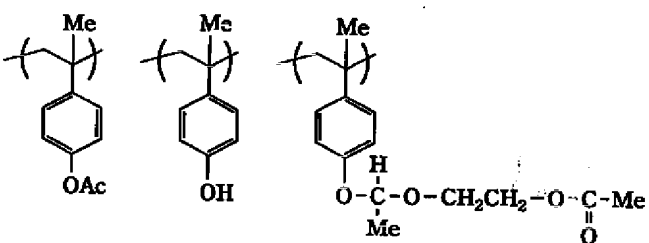
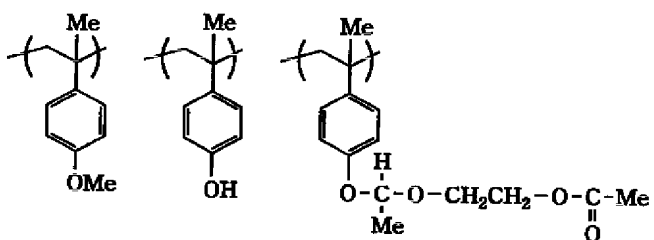
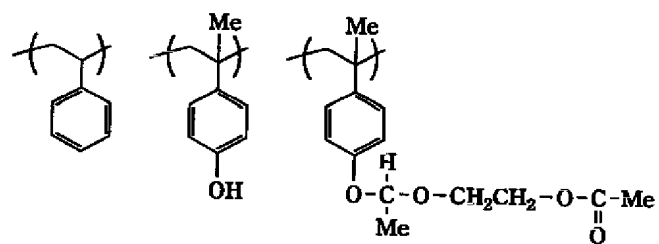
【0044】

【化22】



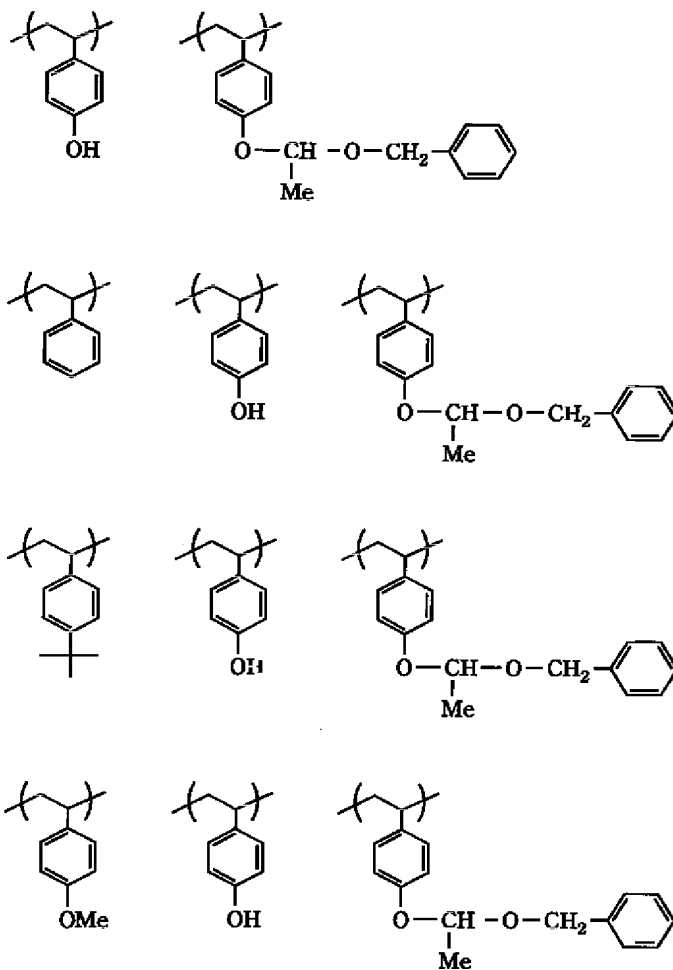
【0045】

【化23】



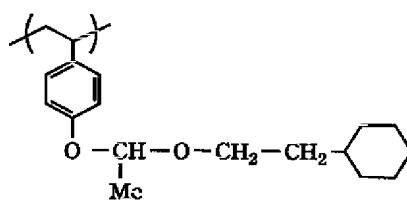
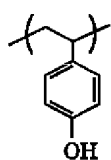
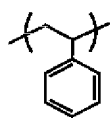
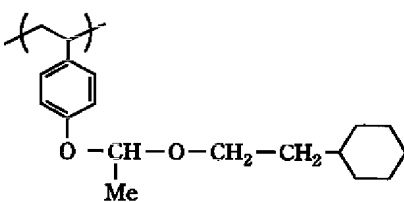
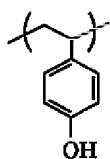
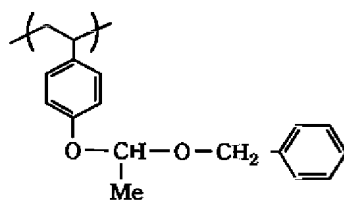
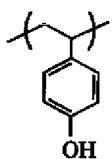
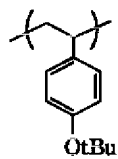
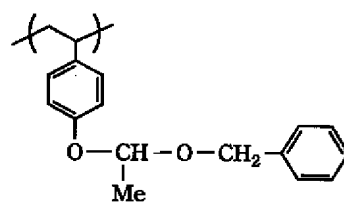
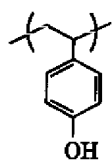
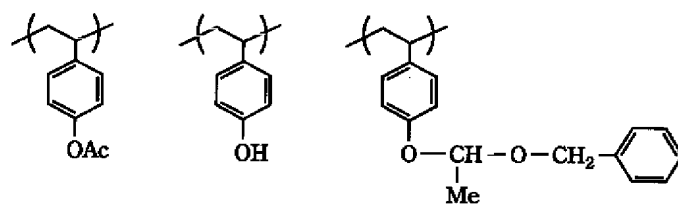
【0046】

【化24】



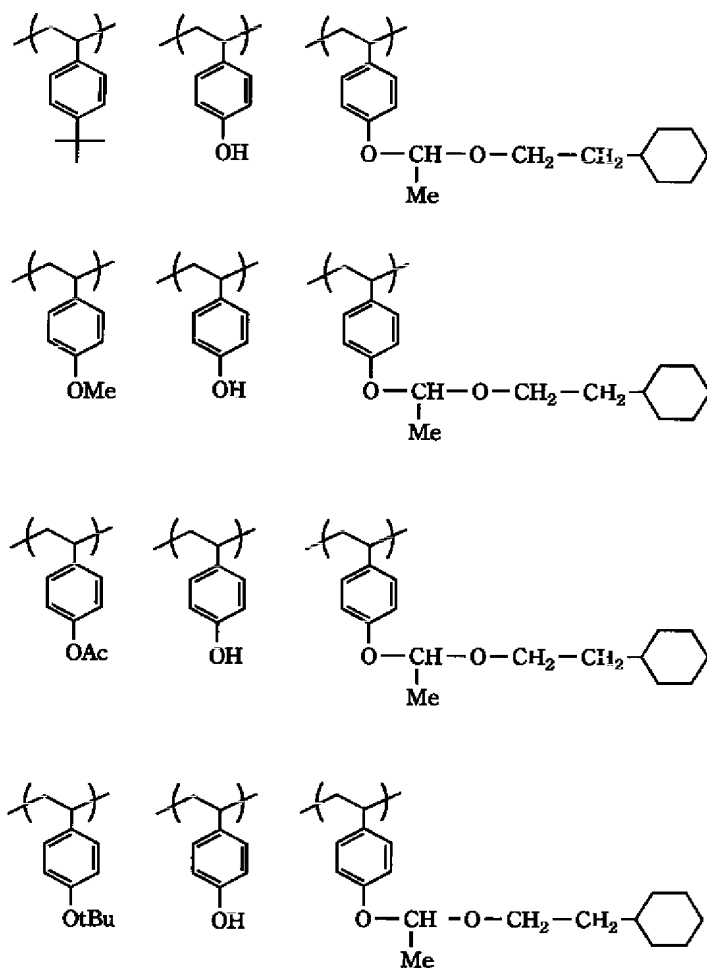
【0047】

【化25】



【0048】

【化26】



【0049】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、前述したように、フェノール水酸基が一般式（I）で表される保護基により異なる保護率で保護された上記樹脂の2種以上の混合物が含有される。保護率（BL1）％である樹脂と保護率（BL2）％である樹脂の組成物中の合計含有量は、本発明の組成物中の酸分解性基含有樹脂の総重量に対して10重量％以上が好ましく、より好ましくは50重量％以上である。保護率（BL1）％である樹脂と保護率（BL2）％である樹脂の組成物中の含有比率は、重量比で1：9～9：1であることが好ましく、より好ましくは3：7～7：3である。本発明の組成物において、酸分解性樹脂（a）の総使用量は、組成物の全重量（溶剤を除く）を基準として10～99.9重量％が好ましく、より好ましくは50～99.5重量％、さらに好ましくは70～99.0重量％である。

【0050】本発明の組成物は、例えば一般式（I）で表される保護基で例示される酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を含有することができ、これにより感度が向上する。酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂（以下単に「アルカリ可溶性樹脂」という）としては、ノボラック樹脂、ノボラック樹脂の誘導

体；ポリ（p-ヒドロキシスチレン）、p/m-ヒドロキシスチレン共重合体、p/o-ヒドロキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体等のp-ヒドロキシスチレンユニットを含有する共重合体；4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン樹脂、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン樹脂等のアルキル置換ヒドロキシスチレン樹脂；これらの樹脂のOH部のアルキル化物又はアセチル化物が好ましく挙げられる。

【0051】更に上記樹脂のフェノール核の一部（全フェノール核の30mol％以下）が水素添加されている樹脂は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、良好なプロファイル形成の点で好ましい。そのような樹脂として、部分水素化ノボラック樹脂、部分水素化ポリヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0052】本発明の組成物に含有させることができるその他のアルカリ可溶性樹脂として、アセトン-ピロガロール樹脂、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化物もしくはO-アシル化物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、スチレン-ポリヒドロキシスチレン共重合体等を挙げることができるが、これらに限定されるもの

ではない。

【0053】本発明に用いられる特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂、p-ヒドロキシスチレンユニットを含有するアルカリ可溶性樹脂（好ましくはポリ（p-ヒドロキシスチレン）、p/m-ヒドロキシスチレン共重合体、p/o-ヒドロキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体）、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン樹脂、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン樹脂のようなアルキル置換ヒドロキシスチレン樹脂、上記樹脂のOH部のアルキル化物又はアセチル化物、ポリヒドロキシスチレン樹脂、部分水素化ノボラック樹脂、部分水素化ポリヒドロキシスチレン樹脂である。

【0054】本発明において、ポリヒドロキシスチレンとは、p-ヒドロキシスチレンモノマー、m-ヒドロキシスチレンモノマー、o-ヒドロキシスチレンモノマー又はそれらのオルソ位が炭素数1~4のアルキル置換されたヒドロキシスチレンモノマーの中から選ばれた少なくとも一種以上モノマーを重合して得られたポリマーを示す。

【0055】上記ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0056】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0057】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデ

ヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール及びこれらのアセタール体等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

【0058】これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂の含有量としては、該樹脂と酸分解性基含有樹脂との合計に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。

【0059】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）が含有される。本発明で使用される(b) 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0060】また、その他の(b) 本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18,387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21,423(1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069, 055 号、同4,069,056 号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17,2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055 号、同4,069,056 号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143 号、米国特許第339,049 号、同第410,201 号、特開平2-150,848 号、特開平2-296,514 号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17,73(1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43,3055(1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14,279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17,2877(1979)、欧州特許第370,693 号、同3,902,114 号同233,567 号、同297,443 号、同297,442 号、米国特許第4,933,377 号、同161,811 号、同410,201 号、同339,049 号、同4,760,013 号、同4,73

4,444 号、同2,833,827 号、獨国特許第2,904,626 号、同3,604,580 号、同3,604,581 号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815 号、特公昭46-4605 号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736 号、特開昭61-169835 号、特開昭61-169837 号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401 号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339 号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26 (1986)、T.P. Gil l et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987) E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985) Q. Q. Z hu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987) B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973) D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965) P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975) M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975) J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988) S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191 (1985) H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988) P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972) S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985) E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6) F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988) 欧州特許第029 0,750号、同046,083 号、同156,535 号、同271,851 号、同0,388,343 号 米国特許第3,901,710 号、同4,18 1,531 号、特開昭60-198538 号、特開昭53-133022 号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8) G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4) W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3) 欧州特許第019 9,672号、同84515 号、同199,672 号、同044,115 号、同0101,122号、米国特許第618,564 号、同4,371,605 号、同4,431,774 号、特開昭64-181 43号、特開平2-245 756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544 号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0061】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., R

apid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137 号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653 号、特開昭55-164824 号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452 号、特開昭62-153853 号、特開昭63-146029 号等に記載の化合物を用いることができる。

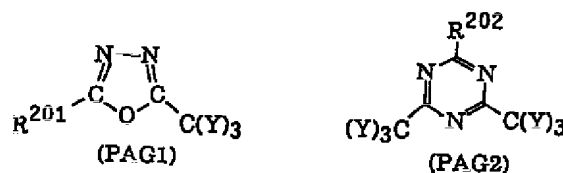
【0062】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778 号、欧州特許第126,712 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0063】上記(b) 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2) で表されるS-トリアジン誘導体。

【0064】

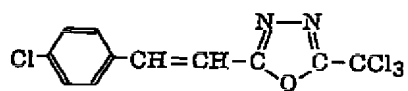
【化27】



【0065】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0066】

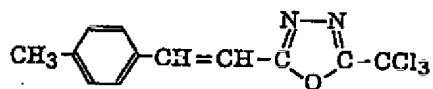
【化28】



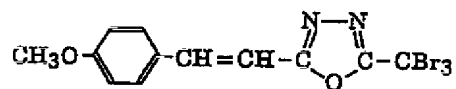
(PAG1-1)

【0067】

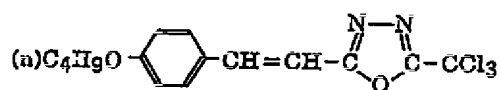
【化29】



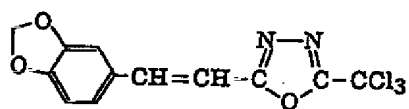
(PAG1-2)



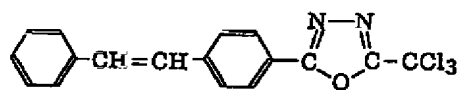
(PAG1-3)



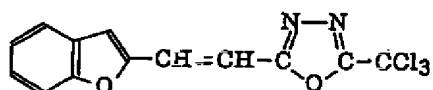
(PAG1-4)



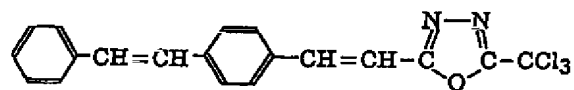
(PAG1-5)



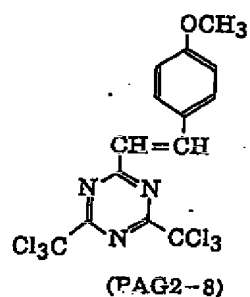
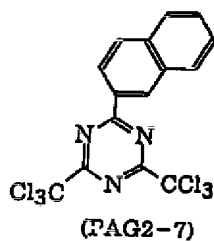
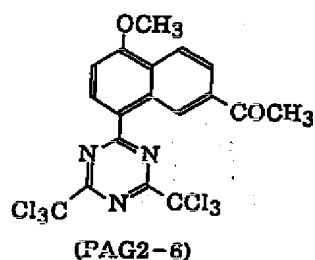
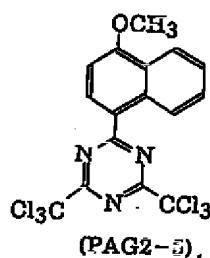
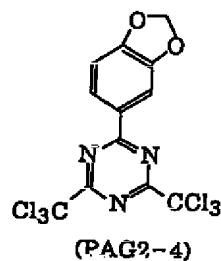
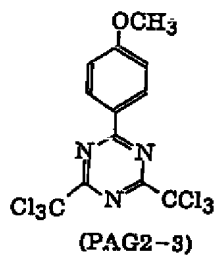
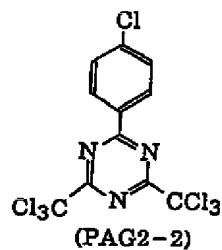
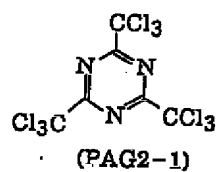
(PAG1-6)



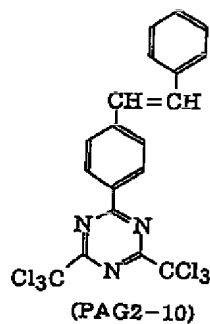
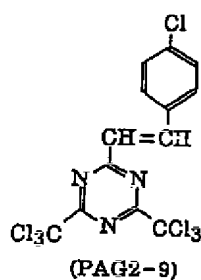
(PAG1-7)



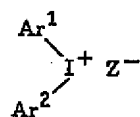
(PAG1-8)



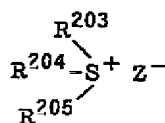
【0068】
【化30】



【0069】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。
【0070】
【化31】



(PAG3)



(PAG4)

【0071】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0072】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

【0073】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0074】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

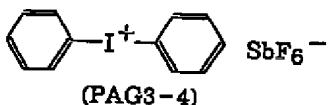
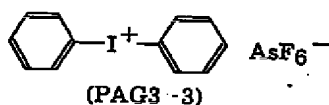
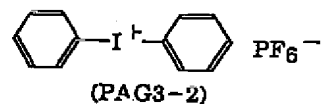
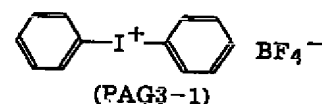
【0075】また、露光後加熱処理までの経時での性能変化(T-TOP形成、線幅変化等)が少ないような光酸発生剤が好ましい。そのような光酸発生剤としては例えば、上記一般式(PAG3)、(PAG4)において、 Ar^1 、 Ar^2 、 $\text{R}^{203} \sim \text{R}^{205}$ が置換あるいは未置換

のアリール基を表し、 Z^- が、光の照射により酸として発生したときにレジスト膜中で拡散性が比較的小さいものである。具体的には、 Z^- が、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0076】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

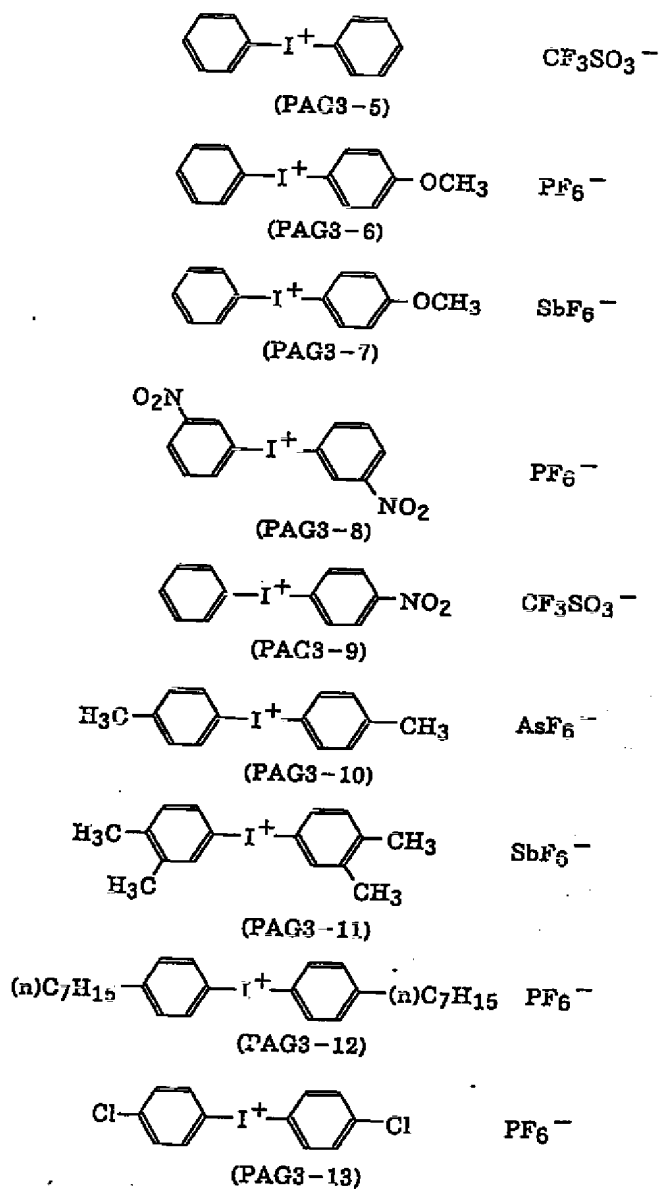
【0077】

【化32】



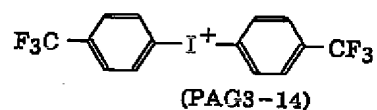
【0078】

【化33】



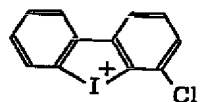
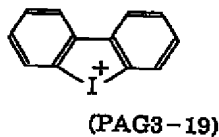
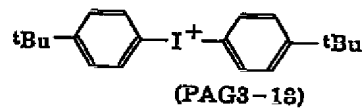
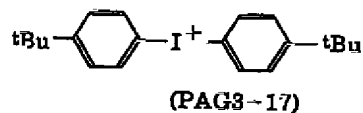
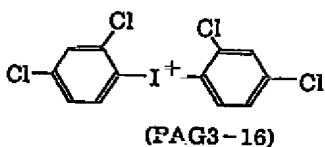
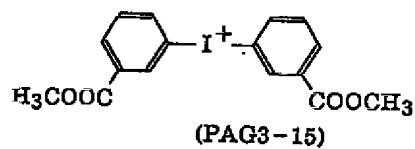
【0079】

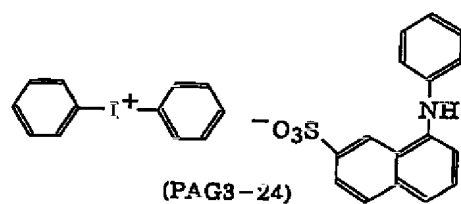
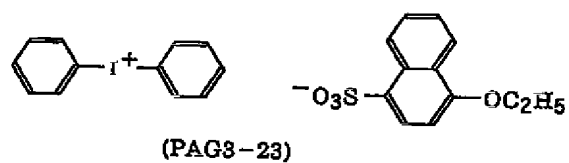
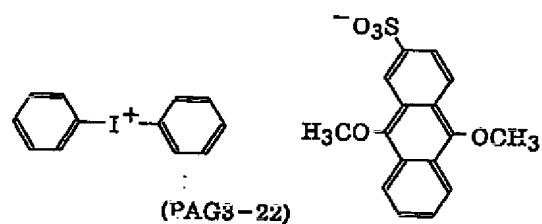
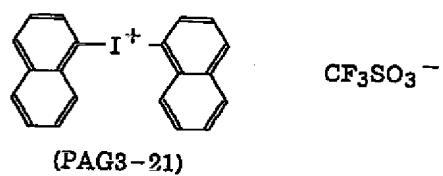
【化34】



【0080】

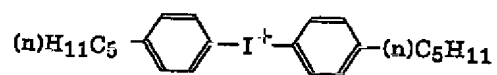
【化35】





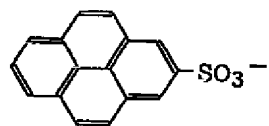
【0081】

【化36】

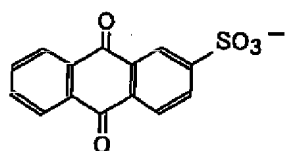
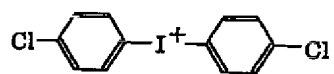


【0082】

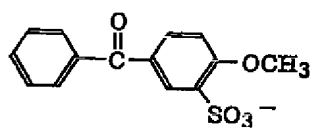
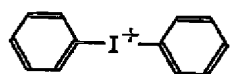
【化37】



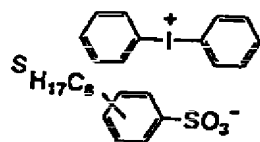
(PAG3-25)



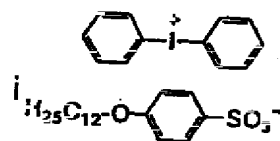
(PAG3-26)



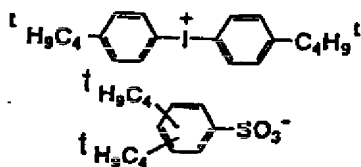
(PAG3-27)



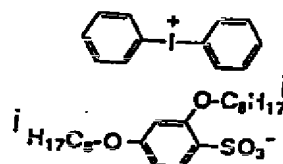
(PAG3-28)



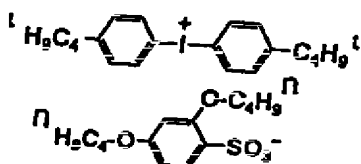
(PAG3-29)



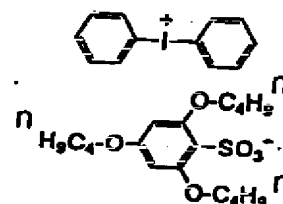
(PAG3-30)



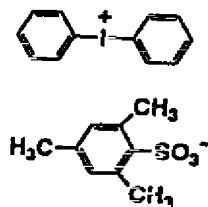
(PAG3-31)



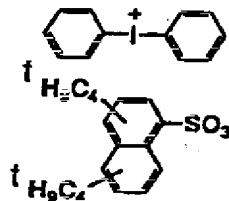
(PAG3-32)



(PAG3-33)



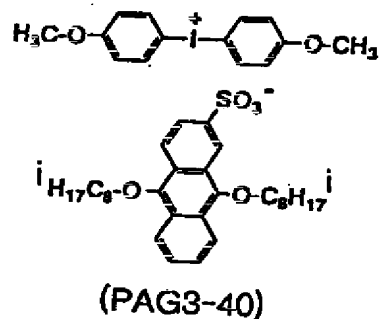
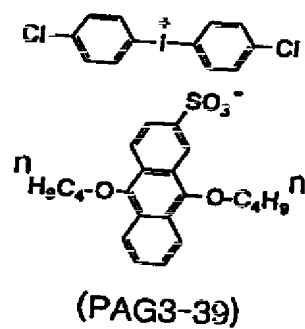
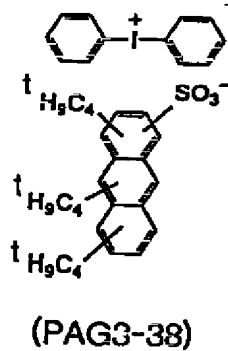
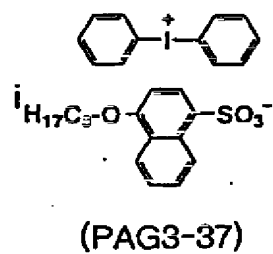
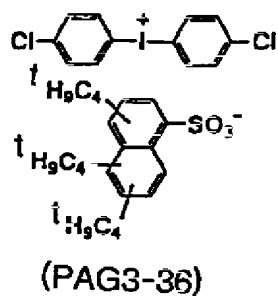
(PAG3-34)



(PAG3-35)

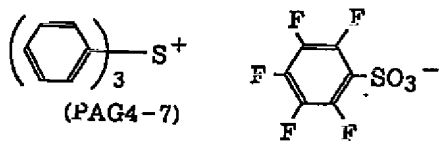
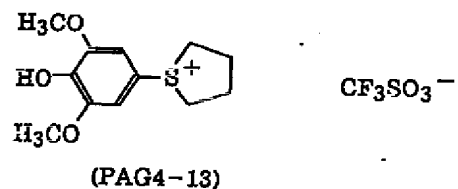
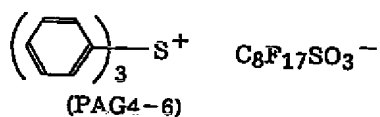
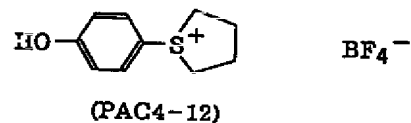
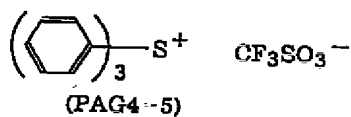
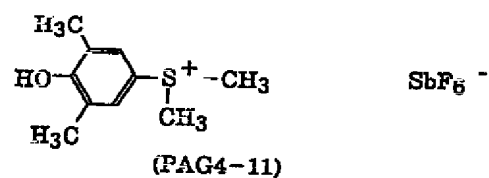
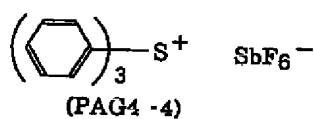
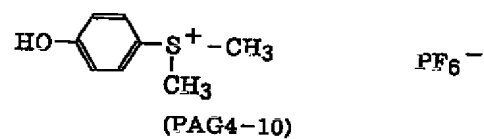
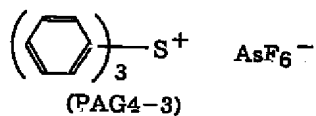
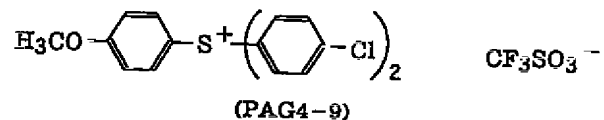
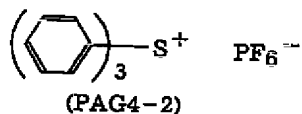
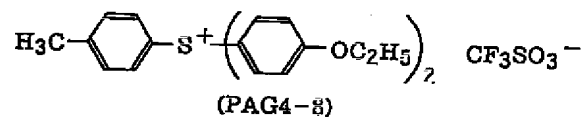
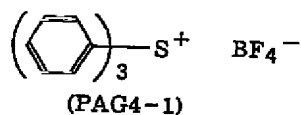
【0083】

【化38】



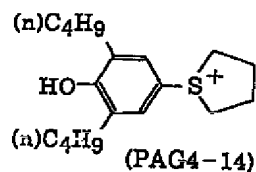
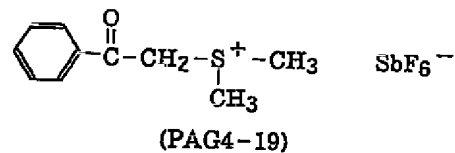
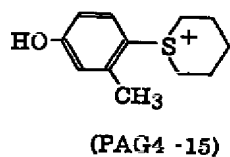
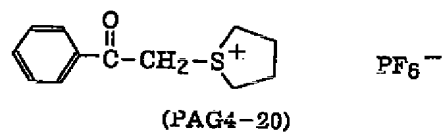
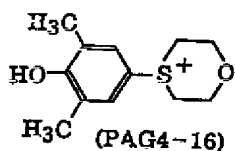
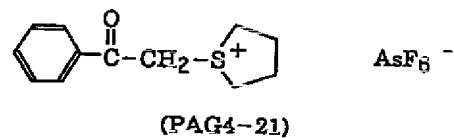
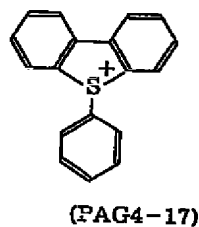
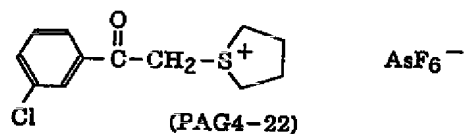
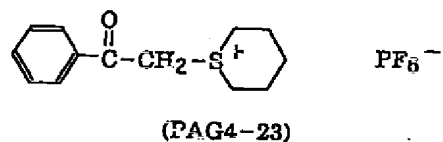
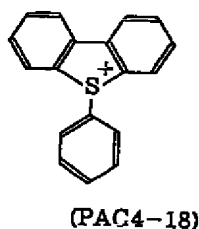
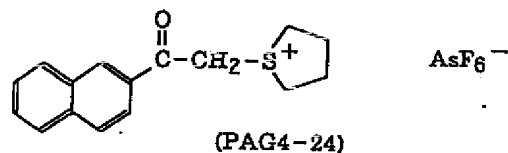
【0084】

【化39】



【0086】
【化41】

【0085】
【化40】

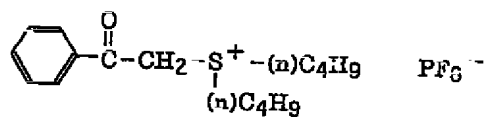
PF₆⁻SbF₆⁻BF₄⁻PF₆⁻PF₆⁻AsF₆⁻AsF₆⁻AsF₆⁻PF₆⁻C₈F₁₇SO₃⁻AsF₆⁻

【0087】

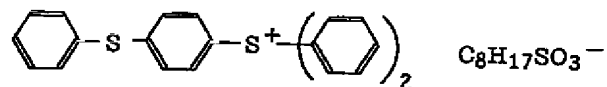
【化42】

【0088】

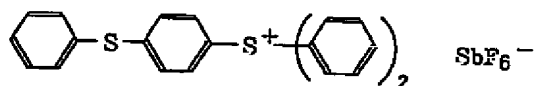
【化43】



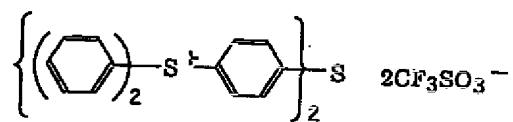
(PAG4-25)



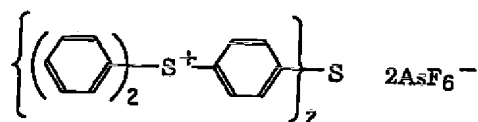
(PAG4-26)



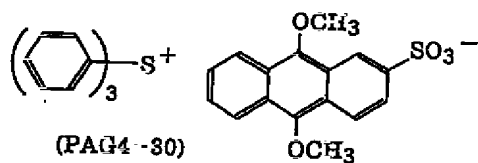
(PAG4-27)



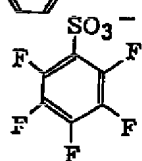
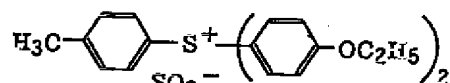
(PAG4-28)



(PAG4-29)



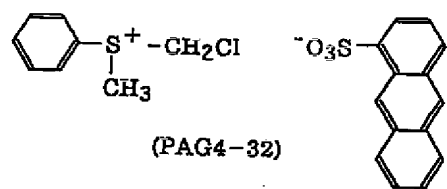
(PAG4-30)



(PAG4-31)

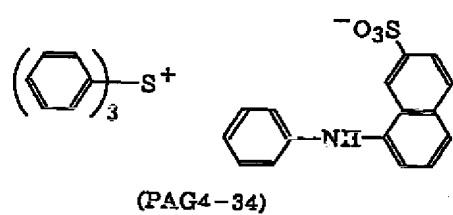
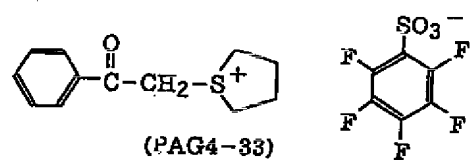
【0089】

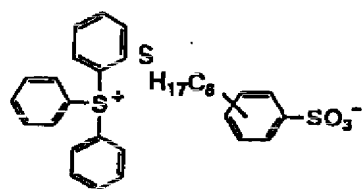
【化44】



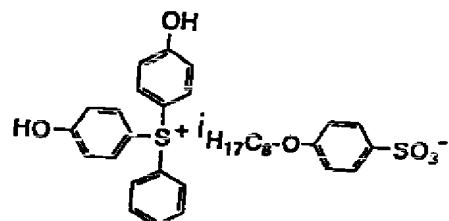
【0090】

【化45】

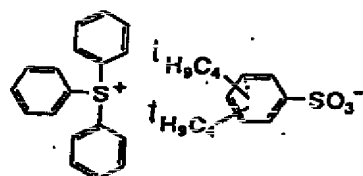




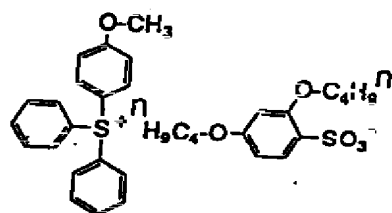
(PAG4-35)



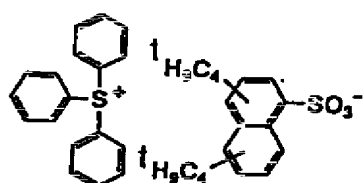
(PAG4-36)



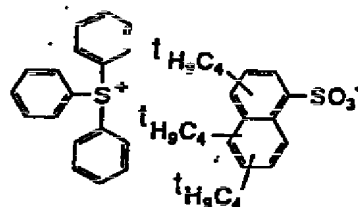
(PAG4-37)



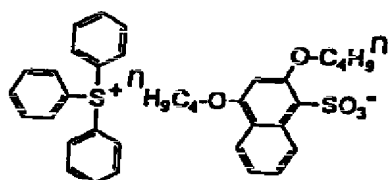
(PAG4-38)



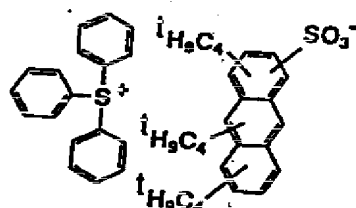
(PAG4-39)



(PAG4-40)



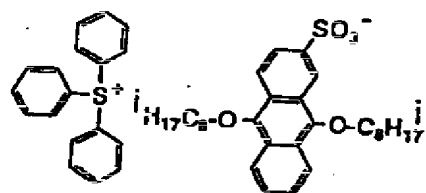
(PAG4-41)



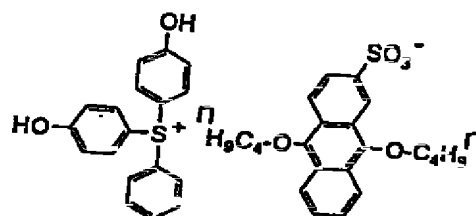
(PAG4-42)

【0091】

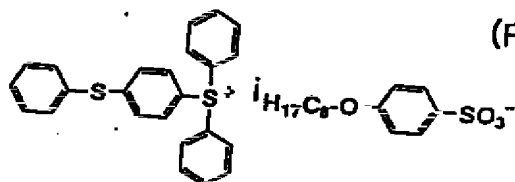
【化46】



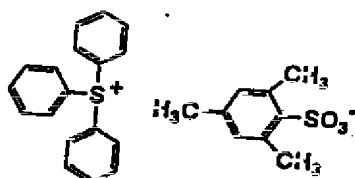
(PAG4-43)



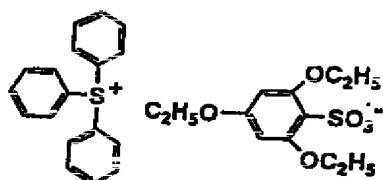
(PAG4-44)



(PAG4-45)



(PAG4-46)



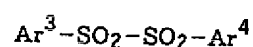
(PAG4-47)

【0092】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2,807,648 号及び同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。

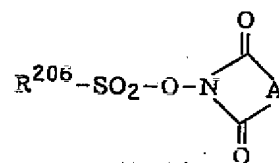
【0093】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0094】

【化 47】



(PAG5)

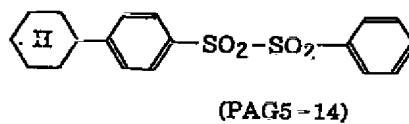
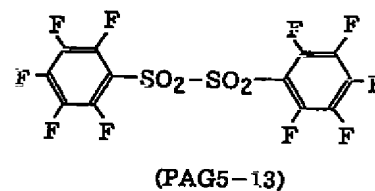
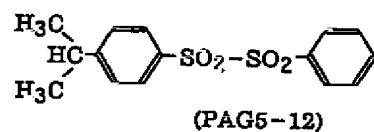
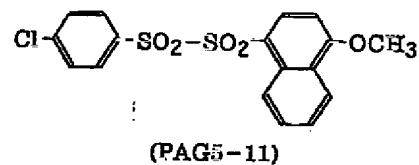
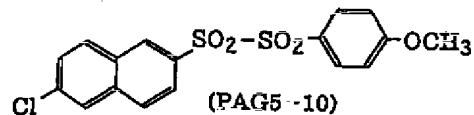
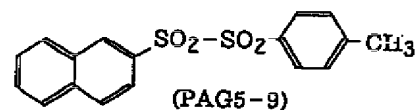
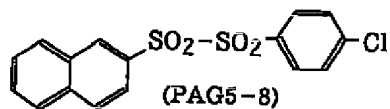
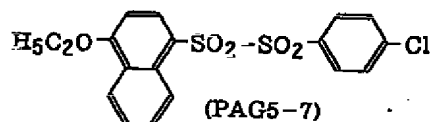
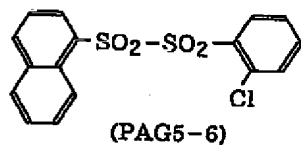
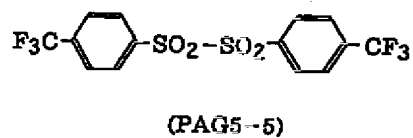
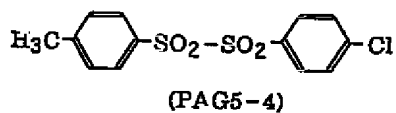
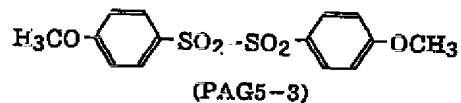
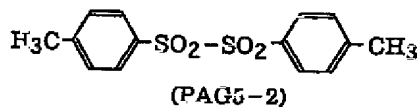
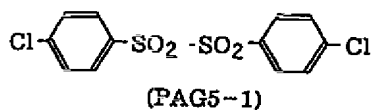


(PAG6)

【0095】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0096】

【化 48】

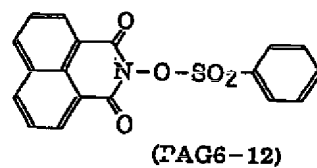
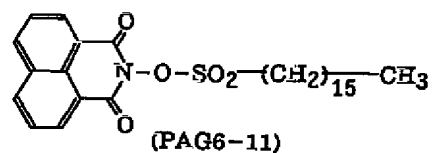
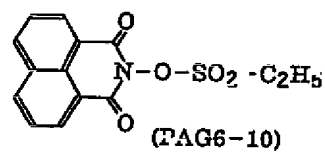
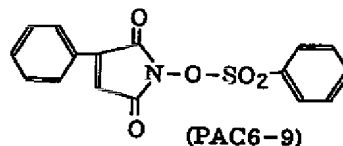
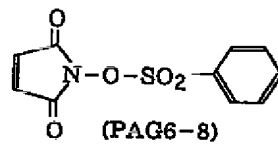
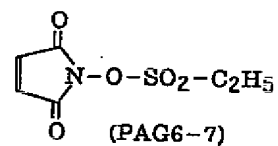
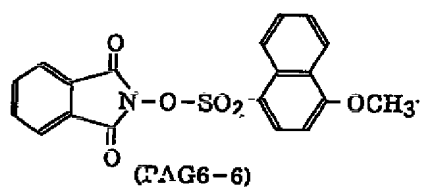
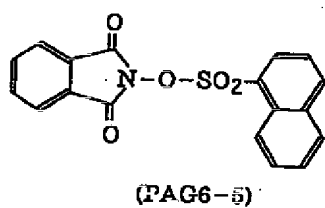
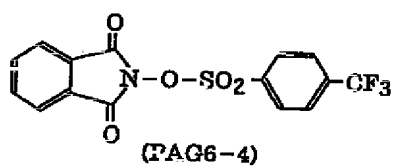
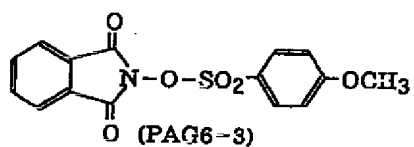
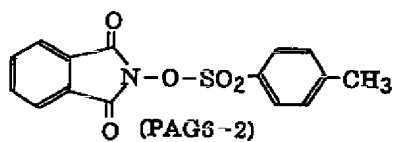
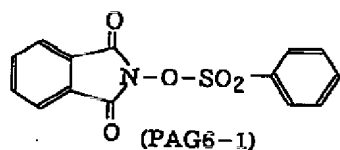


【0097】

【化49】

【0098】

【化50】

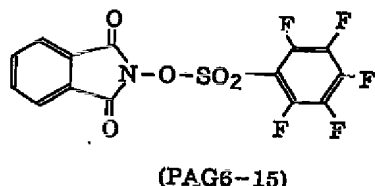
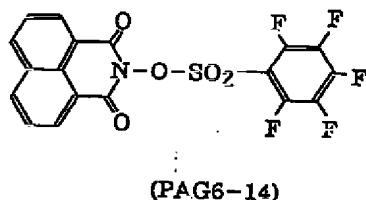
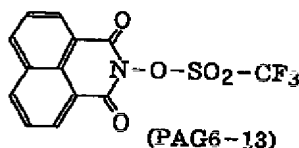


【0099】

【化51】

【0100】

【化52】



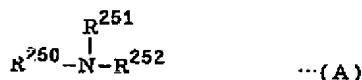
【0101】本発明において、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、オニウム塩、ジスルホン、4位DNQスルホン酸エステル、トリアジン化合物であることが好ましい。

【0102】これらの活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にバーク）マージンが狭くなり好ましくない。

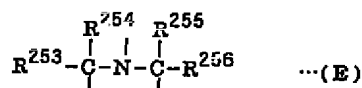
【0103】本発明の組成物には、(c) 有機塩基性化合物が配合される。これにより、保存時の安定性向上及びPEDによる線巾変化が少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい(c) 有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0104】

【化53】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0105】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置

換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾ

リン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0106】これらの(c)有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。(c)有機塩基性化合物の使用量は、ポジ型フォトレジスト組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0107】本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

【0108】好適な界面活性剤は、具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリル

エーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロワードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロノ α , 75, N α , 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0109】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。好ましい添加量は、組成物(溶媒を除く)100重量部に対して、0.0005~0.01重量部である。好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0110】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学増幅型ポジレジストをi又はg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T, 9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フ

ェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1, 2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノ、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0111】現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

【0112】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、上記各成分を溶解する(d)溶剤に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる(d)溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0113】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コータ

一等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0114】本発明のポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

【0115】

【実施例】以下、本発明によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0116】合成例I

日本曹達株式会社製、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(VP-8000)をアルカリ可溶性樹脂A-1とした。重量平均分子量は、9800であった。この樹脂(A-1)50gをテトラヒドロフラン200mlを溶解し、アセチルクロライド3.27g(0.042mol)を滴下した。その後、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、p-ヒドロキシスチレン/p-アセトキシスチレン共重合体であるアルカリ可溶性樹脂A-2を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は10000であった。

【0117】

合成例II-1

合成例Iの場合と同じアルカリ可溶性樹脂A-1	20g
テトラヒドロフラン	80ml
B-1(構造を下記する)	2.20g
をフラスコ中で混合し、	
p-トルエンスルホン酸	10mg

を添加して、室温下で18時間攪拌した。反応液を、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行っ

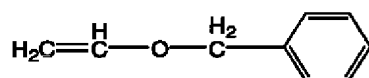
た。得られた樹脂を真空乾燥器中で70℃下、12時間乾燥し、上記一般式(I)で表される保護基を有するア

ルカリ可溶性樹脂P-1を得た。以下に、本実施例で
 用いたビニルエーテルの構造を示す。

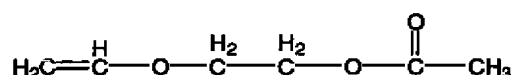
【0118】

【化54】

B-1



B-2



【0119】合成例II-2～II-8

表1に示したアルカリ可溶性樹脂とビニルエーテルを用
 いて、合成II-1と同様にして上記一般式(I)で表さ
 れる保護基を有するアルカリ可溶性樹脂P-2～P-8
 を得た。

【0120】

【表1】

表1

合成例	樹脂番号	アルカリ可溶性樹脂		ビニルエーテル		保護率 (%)
		種類	量(g)	種類	量(g)	
1	P-1	A-1	20	B-1	2.20	9.8
2	P-2	A-1	20	B-1	3.33	14.8
3	P-3	A-1	20	B-1	4.50	20.0
4	P-4	A-1	20	B-1	4.95	22.1
5	P-5	A-1	20	B-1	5.55	24.8
6	P-6	A-1	20	B-1	6.65	29.7
7	P-7	A-2	20	B-2	2.10	10.2
8	P-8	A-2	20	B-2	6.58	29.2

【0121】実施例1～3、比較例1

＜感光性組成物の調製と評価＞表2に示す各成分を溶剤
 PGMEA（ポリエチレングリコールモノエチルエー
 ルアセテート）8gに溶解し、0.1μmのフィルタ
 ーで濾過してレジスト溶液を調整した。このレジスト溶液
 を、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に

塗布し、130℃、60秒間、真空吸着型のホットプレ
 ートで乾燥して、膜厚0.6μmのレジスト膜を得た。
 また、実施例及び比較例に用いた光酸発生剤及び有機塩
 基性化合物を以下に示す。

【0122】

【表2】

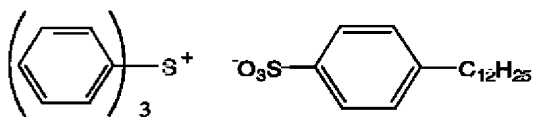
表2

	樹脂番号(g)	光酸発生剤 (g)	有機塩基性化合物 (g)
実施例1	P-1(0.80)	D	E
	P-6(0.80)	(0.08)	(0.0015)
実施例2	P-2(0.80)	D	E
	P-5(0.80)	(0.08)	(0.0015)
実施例3	P-1(0.80)	D	E
	P-8(0.80)	(0.08)	(0.0015)
比較例1	P-3(0.80)	D	E
	P-4(0.80)	(0.08)	(0.0015)

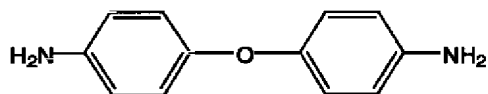
【0123】

【化55】

(D)



(E)



【0124】このレジスト膜に波長248nmのKrFエキシマレーザーステッパ（NA=0.60）を用いて露光を行った。露光後、100℃ホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液に60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、下記レジストの性能を評価した。その結果を表3に示す。解像力は、0.20μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。エッジラフネスの測定は、測長走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して孤立パターンのエッジラフネスで行い、測定モニタ内で、ラインパターンエッジを複数の

位置で検出し、その検出位置のバラツキの分散（3σ）をエッジラフネスの指標とし、この値が小さいほど好ましい。結果を表3に示した。

【0125】

【表3】

表3

	限界解像力 (μm)	エッジのラフ ネス (μm)
実施例1	0.18	0.5
実施例2	0.18	4.4
実施例3	0.18	1.8
比較例1	0.18	7.8

【0126】表3の結果から明らかなように、本発明に係わる各実施例のポジ型フォトレジスト組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、比較例のフォトレジスト組成物は、エッジラフネスにおいて不満足なものであった。

【0127】

【発明の効果】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、高解像力を有し、かつエッジラフネスの少ないレジストパターンを形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤森 亨
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AB16 AC08 AD03
BE00 BE10 CB17 CB41 CB45
CC01 CC03